

**MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

**Patent number:** JP9022524  
**Publication date:** 1997-01-21  
**Inventor:** MASAKI KOICHI; TSUNOISHI YUTAKA;  
MATSUBAGUCHI SATOSHI  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** (IPC1-7): G11B5/716; G11B5/82  
- **european:**  
**Application number:** JP19950170964 19950706  
**Priority number(s):** JP19950170964 19950706

**Report a data error here**

**Abstract of JP9022524**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a magnetic recording medium having two or more coating layers formed on a nonmagnetic supporting body and having excellent characteristics for practical use such as travelling property, durability and storage property. **SOLUTION:** This magnetic recording medium has at least two layers such as a nonmagnetic layer and a magnetic layer formed on a supporting body. The nonmagnetic powder included in the nonmagnetic layer of 5.5 to 10pH measured by JIS-A method, 3.0 to 8.0 $\mu$  mole/m<sup>2</sup> saturation adsorption of stearic acid, 0 to 150ppm water-soluble Na and 0 to 50ppm water-soluble Ca.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 2 5 2 4

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 1 月 2 1 日

(51) Int. Cl. °

G11B 5/716  
5/82

識別記号

庁内整理番号

F I

G11B 5/716  
5/82

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 1 2 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 1 7 0 9 6 4

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 7 月 6 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 2 0 1

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

(72) 発明者 正木 幸一

神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号

富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 角石 裕

神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号

富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 松葉口 敏

神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号

富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 走行性、耐久性、保存性等の実用特性に優れた非磁性体支持体上に 2 層以上の塗布層を形成させた磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 支持体上に非磁性層と磁性層を設けた少なくとも 2 層以上の層を有する磁気記録媒体において、非磁性層に含む非磁性粉末が、J I S - A 法で測定した pH が 5. 5 ~ 1 0、ステアリン酸の飽和吸着量が 3. 0 ~ 8. 0  $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ 、水溶性 Na が 0 ~ 1 5 0 p p m、水溶性 Ca が 0 ~ 5 0 p p m である磁気記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可撓性非磁性支持体上に非磁性粉末と結合剤を含む非磁性層とその上に鉄を主体とした強磁性合金粉末と結合剤を含む磁性層を設けた少なくとも 2 層以上の複数の層を有する磁気記録媒体において、前記非磁性層に含む前記非磁性粉末が、J I S - A 法で測定した pH が 5. 5 ~ 1 0、ステアリン酸の飽和吸着量が 3. 0 ~ 8. 0  $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ 、水溶性 Na が 0 ~ 1 5 0 p p m、水溶性 Ca が 0 ~ 5 0 p p m であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 前記非磁性粉末は酸性の官能基を有する有機化合物で処理することを特徴とする請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 前記非磁性層中に含む前記非磁性粉末が針状  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気テープ等の磁気記録媒体に関し、特に強磁性粉末や結合剤を主体とする磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成した塗布型の磁気記録媒体に関連し各種環境下で使用された時、走行性が安定した磁気記録媒体に関連する。

## 【0002】

【従来の技術】磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く利用されてきた。

【0003】そして、機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に関しては、記録密度、信頼性、耐久性をより一層向上させることが常に望まれてきた。例えば、オーディオ、ビデオ用途にあっては、音質及び画質の向上を実現するデジタル記録方式の実用化、ハイビジョン TV に対応した録画方式の開発に対応するために、従来のシステムよりも一層、短波長信号の記録再生ができかつヘッドと媒体の相対速度が大きくなっても信頼性、耐久性が優れた磁気記録媒体が要求されるようになっている。またコンピューター用途も増大するデータ量を保存するために大容量のデジタル記録媒体が開発されることが望まれている。塗布型の磁気記録媒体の高密度記録化のために、従来より使用されていた磁性酸化鉄粉末に代わり、鉄又は鉄を主体とする合金磁性粉末を使用したり、磁性粉末の微細化等磁性体の改良及びその充填性と配向性を改良して磁性層の磁気特性を改良すること、強磁性粉末の分散性を向上させること、磁性層の表面性を高めること等の観点から種々の方法が検討さ

れ提案されてきた。例えば、磁気特性を高めるために強磁性粉末に強磁性体強磁性金属粉末や六方晶系フェライトを使用する方法が特開昭 5 8 - 1 2 2 6 2 3 号公報、特開昭 6 1 - 7 4 1 3 7 号公報、特公昭 6 2 - 4 9 6 5 6 号公報、特公昭 6 0 - 5 0 3 2 3 号公報、米国特許 4 6 2 9 6 5 3 号、米国特許 4 6 6 6 7 7 0 号、米国特許 4 5 4 3 1 9 8 号等に開示されている。

【0004】また、強磁性粉末の分散性を高めるために、種々の界面活性剤（例えば特開昭 5 2 - 1 5 6 6 0 6 号公報、特開昭 5 3 - 1 5 8 0 3 号公報、特開昭 5 3 - 1 1 6 1 1 4 号公報等に開示されている。）を用いたり、種々の反応性のカップリング剤（例えば、特開昭 4 9 - 5 9 6 0 8 号公報、特開昭 5 6 - 5 8 1 3 5 号公報、特公昭 6 2 - 2 8 4 8 9 号公報等に開示されている。）を用いることが提案されている。更に、磁性層の表面性を改良するために、塗布、乾燥後の磁性層の表面形成処理方法を改良する方法（例えば、特公昭 6 0 - 4 4 7 2 5 号公報に開示されている。）が提案されている。

【0005】機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等が実現されるにつれて、磁気記録媒体が使用される環境は従来よりも拡大しており各種環境で使用および保管された時通常の環境で使用する場合と同等の安定した走行性が必要である。可撓性非磁性支持体上に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層及び強磁性合金粉末と結合剤を主体とする磁性層が該非磁性層の上層にある少なくとも 2 層以上の複数の層を設けた磁気記録媒体は、原理的に自己減磁が少なくかつ表面粗さが小さいのでスペーシングロスが少ない高性能な磁気記録媒体である。しかしながら、下層に使用する非磁性粉末の表面特性により高温高湿条件で保存後走行させると摩擦係数が増加し、極端な場合は張り付き現象が発生し走行停止することがわかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、走行性、耐久性、保存性等の実用特性に優れた非磁性支持体上に 2 層以上の塗布層を形成させた磁気記録媒体を提供することを目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】発明者らは、非磁性支持体上に 2 層以上の塗布層を形成させるとき磁性層に使用する強磁性合金粉末と下層に使用する非磁性粉末の表面特性に着目して組合わせを変化し、走行性、耐久性、保存性等の実用特性に優れた磁気記録媒体を製造することを鋭意研究した。その結果、下層に使用する非磁性粉末が、J I S - A 法で測定した pH が 5. 5 ~ 1 0 でありステアリン酸の飽和吸着量が 3. 0 ~ 8. 0  $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ 、水溶性 Na が 0 ~ 1 5 0 p p m、水溶性 Ca が 0 ~ 5 0 p p m であると走行性、耐久性、保存性等の実

10

20

30

40

50

用特性の中で特に保存性に優れた磁気記録媒体が得られることを見だし本発明にいたった。ここで保存性とは磁気テープを 60℃90%RH に 1 週間テープを保存しその前後の摩擦係数の変化をいう。変化が小さい時、保存性が良好である。摩擦係数が大きく増加したり、はりつき現象を生じた場合は保存性が悪い。保存性に関しさらに詳細に好ましい範囲を検討したところ、非磁性層に使用する非磁性粉体が、J I S - A 法で測定した pH が 6.0 ~ 10 でありステアリン酸の飽和吸着量が 3.5 ~ 7.0  $\mu\text{mole}/\text{m}^2$  であることがわかったのである。すなわち、本発明は pH や脂肪酸吸着量を特定の範囲とすることにより遊離の脂肪酸量を適度に増加することができ、保存性を良好すると共に摩擦係数が小さくなる。しかし、遊離の脂肪酸が多くなって、かつ非磁性粉末の水溶性 Na 量、水溶性 Ca 量が多いと脂肪酸 Ca 塩、脂肪酸 Na 塩となって析出しやすく、出力や C/N などの電磁変換性に悪影響を及ぼしやすくなるが、これらを特定量以下とすることにより、これら電磁変換特性の劣化もなく、すぐれた保存性、低い摩擦係数が得られる。

【0008】下層は表面粗さが小さいことが必須の要件であるので、使用する非磁性粉末は必然的に微細粒子を使用する。無機物粒子は微細になるに従い表面の触媒活性が増加すると懸念されるのでその対策として、例えば酸化チタンの微粒子は光触媒作用を低減させるために、Al、Fe 等 3 価のイオンを固溶させさらにアルミナ、シリカ・アルミナ等で表面処理することが知られている。また針状  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を Al 化合物、Al-Si 化合物、Al-P 化合物、Al-Ti 化合物、Al-Ni 化合物、Al-Zn 化合物で表面処理することが特開平 6-60362 号公報に提案されている。ステアリン酸飽和吸着量は非磁性粉末表面の塩基性点の指標と考えられるので、一般的な傾向として pH とは関連するはずであるが、非磁性粉末の組成、微量不純物、表面処理条件（種類、処理量など）により pH、ステアリン酸飽和吸着量の関係が変化する。つまり非磁性粉末の製造履歴や表面処理条件を変更することで、本発明の pH、ステアリン酸飽和吸着量の範囲とすることができる。具体的には非磁性粉末をアルカリ性懸濁液とし加熱（例えば 60 ~ 200℃）したり、無機物で表面処理すること、両者を併用したりして pH とステアリン酸吸着量を好ましい範囲とすることができる。また走行性の観点からは、磁気テープ表面に遊離した潤滑剤を制御した量を存在させる必要があることが知られている。保存性を良好するためには、pH や脂肪酸吸着量が高い方が有利であるが、pH や脂肪酸吸着量が高すぎると脂肪酸の遊離量が減少するので摩擦係数が高くなり走行性が劣化する。摩擦係数を制御するために脂肪酸よりも吸着力が強い酸性の官能基をもつ有機物で分散前に処理し、遊離の脂肪酸を増加させると、摩擦係数が小さくなりかつ保存性も良好で

あった。脂肪酸よりも吸着力が強い酸性の官能基をもつ有機物としては、有機リン酸化合物、有機フォスホン酸化合物、有機スルホン酸化合物、有機ヒドロキサム酸化合物などが好適である。

【0009】非磁性粉体の pH やステアリン酸が上記の範囲であれば単独または組合せで使用される。これら非磁性粉末の粒子サイズは 0.01 乃至 2  $\mu$  が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。使用する結合剤樹脂との相互作用を大きくし分散性を改良するために、使用する非磁性粉末が表面処理されていてもよい。表面処理物としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナなどの無機物により処理でも、カップリング剤による処理でもよい。タップ密度は 0.3 乃至 1.5  $\text{g}/\text{cc}$ 、含水率は 0.2 乃至 5 重量%、比表面積は 5 乃至 100  $\text{m}^2/\text{g}$  が好ましい。前記非磁性粉末の形状は針状、球状、サイコロ状、板状のいずれでも良い。下層に使用する非磁性粉末の pH は、J I S - A 法で測定した。ステアリン酸飽和吸着量は、非磁性粉末 5 g を 3 種類の濃度のステアリン酸の MEK 溶液（0.10  $\text{mole}/\text{L}$ 、0.05  $\text{mole}/\text{L}$ 、0.02  $\text{mole}/\text{L}$ ）50 mL 中に加え 25℃にて 20 時間攪拌しつつ吸着させた。上澄み液を遠心分離後、KOH エタノール溶液を添加したときの電位差を測定することで中和滴定し平衡濃度を算出する。初期濃度との比較で吸着量を求め、ラングミュアプロットの直線の傾きより飽和吸着量を求めた。単位表面積あたりの吸着量（ $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ ）で表現した。

【0010】本発明の磁性層中に使用される磁性体組成としては特に制限はないが、高記録密度媒体に使用される Fe または Ni または Co を主成分（75%以上）とする強磁性金属粉末およびそれらの合金が好ましい。Co は  $\sigma$  s を大きくしかつ緻密で薄い酸化膜を形成することができるので特に好ましい。Co の含有量は Fe に対し 5 ~ 50 原子% が好ましく、より好ましくは 10 ~ 40 原子% である。Co は一部を原料中にドーブし次に必要量を表面に被着し原料に添加し、還元により合金化することが知られている。本発明で使用できる上記の強磁性金属粉末には、所定の金属原子以外に重量比で 20 重量%以下の割合で Al、Si、S、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Sr、W、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Mn、Zn、Sr、B、Ca、Mg などの原子を含んでもかまわない。これらの元素は出発原料の形状制御の他に、粒子間の焼結防止と還元促進及び還元した強磁性金属粉の形状と粒子表面の凹凸制御に効果がある。尚、水溶性 Na が 0 ~ 150 ppm、水溶性 Ca が 0 ~ 50 ppm の非磁性粉末を得るためには、その製造方法を選択すること又イオン交換法により含有する Na 塩を Ca 塩に置換すること、その後蒸留水で洗浄

することによりCa塩も減少させ、最終的にCa量もNa量も減少する方法がとられる。

【0011】よく知られているように強磁性合金粉末は徐酸化処理により、化学的に安定にするためにその粒子表面に酸化被膜を形成せしめられる。強磁性粉末が強磁性合金微粉末である場合、少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。徐酸化の時に使用するガス中に炭酸ガスが含有されていると、強磁性金属粉末表面の塩基性点に吸着するので、このような炭酸ガスが含まれていてもよい。磁気テープの表面粗さを小さくするために、強磁性合金粉末の形状粒子の長軸長が0.04乃至0.15 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.05~0.12 $\mu\text{m}$ 、針状比が4乃至10であってより好ましくは5~8であることが望ましい。本発明の強磁性金属微粉末の飽和磁化は130emu/g以上が好ましく、さらに好ましくは135emu/g乃至160emu/gである。還元直後に特開昭61-52327号公報、特開平7-94310号公報に記載の化合物や各種置換基をもつカップリング剤で処理した後、徐酸化することも強磁性金属粉の飽和磁化を高めることができるので有効である。強磁性粉末の抗磁力は1800乃至30000e(エルステッド)が好ましく、更に好ましくは1900乃至25000eである。また、強磁性粉末には後述する分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行うこともできる。具体的には、特公昭44-14090号公報、特公昭45-18372号公報、特公昭47-22062号公報、特公昭47-22513号公報、特公昭46-28466号公報、特公昭46-38755号公報、特公昭47-4286号公報、特公昭47-12422号公報、特公昭47-17284号公報、特公昭47-18509号公報、特公昭47-18573号公報、特公昭39-10307号公報、特公昭48-39639号公報、米国特許3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0012】強磁性粉末の含水率は0.01乃至2重量%とするのが望ましい。後述する結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが望ましい。強磁性粉末が強磁性合金粉末である場合は、タップ密度は0.2乃至0.8g/ccが望ましい。0.8g/cc以上であると磁性体を徐酸化するときに均一に徐酸化されないでメタル粉を安全にハンドリングのすることが困難であったり、得られたテープの磁化が経時で減少する。0.2cc/g以下では分散が不十分になりやすい。

【0013】本発明の磁気記録媒体における磁性層の結合剤樹脂は、従来公知の熱可塑系樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用できる。熱可塑系樹脂としては、ガラス転移温度が-100乃至150℃、数平均分子量が1000乃至20000、好ましくは10000乃至100000、重合度が約50乃至10

00程度のものである。このような結合剤樹脂としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリリ酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネート-ポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【0014】前記の結合剤樹脂に、より優れた強磁性粉末の分散効果と磁性層の耐久性を得るためには必要に応じ、COOM、SO<sub>3</sub>M、OSO<sub>3</sub>M、P=O(O M)、O-P=O(OM)、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、OH、NR<sub>1</sub>、N<sup>+</sup>R<sub>2</sub>、(Rは炭化水素基)エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は10<sup>-1</sup>乃至10<sup>-4</sup>wt%/gであり、好ましくは10<sup>-1</sup>乃至10<sup>-4</sup>wt%/gである。本発明の磁気記録媒体に用いられる結合剤樹脂は、強磁性粉末に対し、5乃至50重量%の範囲、好ましくは10乃至30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5乃至100重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2乃至50重量%、ポリイソシアネートは2乃至100重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0015】また、磁性層の強磁性粉末の充填度は、使用した強磁性粉末の最大飽和磁化量 $\sigma_s$ 及び最大磁束密度 $B_m$ から計算でき( $B_m/4\pi\sigma_s$ )となり、本発明においてはその値は、望ましくは1.7g/cc以上であり、更に望ましくは1.9g/cc以上、最も好ましくは2.1g/cc以上である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50乃至100℃、破断伸びが100乃至2000%、破断応力は0.05乃至10kg/cm<sup>2</sup>、降伏点は0.05乃至10kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。

【0016】本発明にもちいるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、

これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せでもちいることができる。

【0017】本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、通常、潤滑剤、研磨剤、分散剤、帯電防止剤、可塑剤、防微剤などを始めとする種々の機能を有する素材をその目的に応じて含有させる。本発明の磁性層に使用する潤滑剤としては、ジアルキルポリシロキサン（アルキルは炭素数1乃至5個）、ジアルコキシポリシロキサン（アルコキシは炭素数1乃至4個）、モノアルキルモノアルコキシポリシロキサン（アルキルは炭素数1乃至5個、アルコキシは炭素数1乃至4個）、フェニルポリシロキサン、フロロアルキルポリシロキサン（アルキルは炭素数1乃至5個）などのシリコンオイル；グラファイト等の導電性微粉末；二硫化モリブデン、二硫化タングステンなどの無機粉末；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン塩化ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック微粉末； $\alpha$ -オレフィン重合物；常温で固体の飽和脂肪酸（炭素数10から22）；常温で液状の不飽和脂肪酸炭化水素（ $n$ -オレフィン二重結合が末端の炭素に結合した化合物、炭素数約20）；炭素数12乃至20個の一塩基性脂肪酸と炭素数3乃至12個の一価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、フルオロカーボン類等が使用できる。

【0018】上記の中でも飽和脂肪酸と脂肪酸エステルが好ましく、両者を併用することがより好ましい。脂肪酸エステルの原料となるアルコールとしてはエタノール、ブタノール、フェノール、ベンジルアルコール、2-メチルブチルアルコール、2-ヘキシルデシルアルコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、sec-ブチルアルコール等のモノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ソルビタン誘導体等の多価アルコールが挙げられる。同じく脂肪酸としては酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ペヘン酸、アラキシン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、パルミト

レイン酸等の脂肪族カルボン酸またはこれらの混合物が挙げられる。脂肪酸エステルとしての具体例は、ブチルステアレート、sec-ブチルステアレート、イソプロピルステアレート、ブチルオレエート、アミルステアレート、3-メチルブチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-ヘキシルデシルステアレート、ブチルパルミテート、2-エチルヘキシルミリステート、ブチルステアレートとブチルパルミテートの混合物、ブトキシエチルステアレート、2-ブトキシ-1-プロピルステアレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルをステアリン酸でエステル化したもの、ジエチレングリコールジパルミテート、ヘキサメチレンジオールをミリスチン酸でアシル化してジオールとしたもの、グリセリンのオレエート等の種々のエステル化合物を挙げることができる。

【0019】さらに、磁気記録媒体を高温度下で使用するときにしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐／直鎖、シス／トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされる。これらの潤滑剤は結合剤100重量部に対して0.2乃至20重量部の範囲で添加される。潤滑剤としては、更に以下の化合物を使用することもできる。即ち、シリコンオイル、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ほう素、弗化黒鉛、フッ素アルコール、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステル、二硫化タングステン等である。

【0020】本発明の磁性層に用いられる研磨剤としては、一般に使用される材料で $\alpha$ 、 $\gamma$ アルミナ、溶融アルミナ、コランダム、人造コランダム、炭化珪素、酸化クロム（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）、ダイアモンド、人造ダイアモンド、ザクロ石、エメリー（主成分：コランダムと磁鉄鉱）、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等が使用される。これらの研磨剤はモース硬度が6以上である。具体的な例としては住友化学社製、AKP-10、AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、AKP-1520、AKP-1500、HIT-50、HIT60A、HIT70、HIT80、HIT-100、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、酸化クロムK、上村工業社製UB40B、不二見研磨剤社製WA8000、WA10000、戸田工業社製TF100、TF140、TF180などが上げられる。平均粒子径が0.05乃至3 $\mu\text{m}$ の大きさのものが効果があり、好ましくは0.05乃至1.0 $\mu\text{m}$ である。これら研磨剤の合計量は磁性体100重量部に対して1乃至20重量部、望ましくは1乃至15重量部の範囲で添加される。1重量部より少ないと十分な耐久性が得られず、20重量部より多すぎると表面性、充填度が劣化する。これら研磨剤は、あらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。

【0021】本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、前

記非磁性粉末の他に帯電防止剤として導電性粒子を含有することもできる。しかしながら最上層の飽和磁束密度を最大限に増加させるためにはできるだけ最上層への添加は少なくし、最上層以外の塗布層に添加するのが好ましい。帯電防止剤としては特に、カーボンブラックを添加することは、媒体全体の表面電気抵抗を下げる点で好ましい。本発明に使用できるカーボンブラックはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。比表面積は5乃至500 $\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は10乃至1500 $\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径は5 $\mu\text{m}$ 乃至300 $\mu\text{m}$ 、pHは2乃至10、含水率は0.1乃至10%、タッブ密度は0.1乃至1 $\text{g}/\text{cc}$ 、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#3950B、#3250B、#2700、#2650、#2600、#2400B、#2300、#9000、#1000、#95、#30、#40、#10B、MA230、MA220、MA77、コンロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、ライオンアグゾ社製ケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックECDJ-500、ケッチェンブラックECDJ-600などが挙げられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、カーボンブラックを酸化処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。磁性層にカーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量は0.1乃至30重量%でもちいることが好ましい。さらに非磁性層には全非磁性粉末に対し3乃至20重量%含有させることが好ましい。一般的にカーボンブラックは帯電防止剤としてだけでなく、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは、その種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0022】非磁性支持体上に2層以上の塗布層を形成させることが高記録密度の磁気記録媒体を製造するうえで有効であり、同時塗布方式は超薄層の磁性層を作り出すことができるので特に優れている。その同時塗布方式としてウェット・オン・ウェット方式の具体的な方

法としては、(1) 磁性塗料で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置によりまず下層を塗布し、その層がまだ湿润状態にあるうちに、例えば、特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報及び特開平2-265672号公報に開示されている非磁性支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報及び特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵した塗布ヘッドにより、下層の塗布液及び上層の塗布液をほぼ同時に塗布する方法、(3) 特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により、上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法、等が挙げられる。ウェット・オン・ウェット方式で塗布する場合、磁性層用塗布液と非磁性層用塗布液の流動特性はできるだけ近い方が、塗布された磁性層と非磁性層の界面の乱れがなく厚さが均一な厚み変動の少ない磁性層を得ることができる。塗布液の流動特性は、塗布液中の粉末粒子と結合剤樹脂の組み合わせに強く依存するので、特に、非磁性層に使用する非磁性粉末の選択に留意する必要がある。

【0023】本磁気記録媒体の非磁性支持体は、通常1乃至100 $\mu\text{m}$ 、望ましくは3乃至20 $\mu\text{m}$ 、非磁性層としては、0.5乃至10 $\mu\text{m}$ である。磁性層は、通常0.05乃至2.5 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.05乃至2.0 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.10乃至1.0 $\mu\text{m}$ である。また、前記磁性層及び前記非磁性層以外の他の層を目的に応じて形成することは、前記磁性層を最上層にして、前記非磁性層をその下層にする構成である限り許される。例えば、非磁性支持体と下層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。この厚みは0.01乃至2 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.05乃至0.5 $\mu\text{m}$ である。また、非磁性支持体性の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1乃至2 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.3乃至1.0 $\mu\text{m}$ である。これらの中間層、バックコート層は公知のものが使用できる。円盤状磁気記録媒体の場合、両面もしくは両面に上記層構成を設けることができる。

【0024】本発明で使用される非磁性支持体には特に制限はなく、通常使用されているものを用いることができる。非磁性支持体を形成する素材の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレ、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン等の各種合成樹脂のフィルム、およびアルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を挙げることができる。

【0025】本発明の目的を有効に達成するには、非磁性支持体の表面粗さは、中心線平均表面粗さRa(カッ



トオフ値 0. 25 mm) で 0. 03  $\mu$ m 以下、望ましく 0. 02  $\mu$ m 以下、さらに望ましく 0. 01  $\mu$ m 以下である。また、これらの非磁性支持体は単に前記中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1  $\mu$ m 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーの一例としては、Ca、Si、Ti などの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末があげられる。本発明に用いられる非磁性支持体のウェブ走行方向の F-5 値は好ましくは 5 乃至 50 kg/m<sup>2</sup>、ウェブ幅方向の F-5 値は好ましくは 3 乃至 30 kg/mm<sup>2</sup> であり、ウェブ長手方向の F-5 値がウェブ幅方向の F-5 値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。また、支持体のウェブ走行方向および幅方向の 100℃30 分での熱収縮率は好ましくは 3% 以下、さらに望ましくは 1. 5% 以下、80℃30 分での熱収縮率は好ましくは 1% 以下、さらに望ましくは 0. 5% 以下である。破断強度は両方向とも 5 乃至 100 kg/m<sup>2</sup>、弾性率は 100 乃至 2000 kg/mm<sup>2</sup> が望ましい。

【0026】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロロベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも 100% 純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は 30% 以下が好ましく、さらに好ましくは 10% 以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば磁性層と中間層でその種類、量を変えてもかまわない。第一層に揮発性の高い溶媒をもちい表面性を向上させる、第一層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、第二層の溶解性パラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるがこれらの例に限られたものではないことは無論である。

【0027】本発明の磁気記録媒体は、前記強磁性粉末と結合剤樹脂、及び必要ならば他の添加剤と共に有機溶媒を用いて混練分散し、磁性塗料を非磁性支持体上に塗布し、必要に応じて配向、乾燥して得られる。本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ 2 段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を 2 つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。磁性塗料の混練分散に当たっては各種の混練機が使用される。例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグライNDER、ゼグバリ (S z e g v a r i)、アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速衝撃ミル、ディスパー、ニーダー、高速ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機などを用いることができる。

【0028】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程としてを用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより更に本発明の磁気記録媒体の高い出力、C/N を得ることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は磁性体と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の 30% 以上が好ましい）および磁性体 100 重量部に対し 15 乃至 500 重量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平 1-106338 号公報、特開昭 64-79274 号公報に記載されている。本発明では、特開昭 62-212933 に示されるような同時重層塗布方式をもちいることによりより効率的に生産することが出来る。本発明の磁気記録媒体の磁性層に含まれる残留溶媒は好ましくは 100 mg/m<sup>2</sup> 以下、さらに好ましくは 10 mg/m<sup>2</sup> 以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が非磁性層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。

【0029】磁性層が有する空隙率は下層、最上層とも好ましくは 30 容量% 以下、さらに好ましくは 10 容量% 以下である。非磁性層の空隙率が磁性層の空隙率より大きいほうが好ましいが非磁性層の空隙率が 5 容量% 以上であれば小さくてもかまわない。本発明の磁気記録媒体は下層と最上層を有するが、目的に応じ下層と最上層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、最上層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。このような方法により、支持体上に塗布さ



れた磁性層は必要により層中の強磁性粉末を配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を乾燥する。又必要により表面平滑化加工を施したり、所望の形状に裁断したりして、本発明の磁気記録媒体を製造する。以上の最上層用の組成物および下層用の組成物を溶剤と共に分散して、得られた塗布液を非磁性支持体上に塗布し、配向乾燥して、磁気記録媒体をえる。磁性層の 0.5 % 伸びでの弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは 100 乃至 2000 kg/mm<sup>2</sup>、破断強度は望ましくは 1 乃至 30 kg/cm<sup>2</sup>、磁気記録媒体の弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは 100 乃至 1500 kg/mm<sup>2</sup>、残留のびは望ましくは 0.5 % 以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は望ましくは 1 % 以下、さらに望ましくは 0.5 % 以下、もっとも望ましくは 0.1 % 以下である。

【0030】本発明の磁気記録媒体は、ビデオ用途、オーディオ用途などのテープであってもデータ記録用途のフロッピーディスクや磁気ディスクであってもよいが、ドロップ・アウトの発生による信号の欠落が致命的となるデジタル記録用途の媒体に対しては特に有効である。最上層の厚さを 0.5 μm 以下とすることにより、特に電磁変換特性が高く、オーバーライト特性が優れた、高密度で大容量の磁気記録媒体を得ることができる。

#### 【0031】

【実施例】本発明の新規な特徴を以下の実施例で具体的に説明する。

#### 実施例

##### 下層用非磁性粉の製法 1

窒素を吹込み酸化防止している 20℃の硫酸第 1 鉄水溶液に磷酸二水素ナトリウム (P/Fe の原子比で 1 %) を添加し、水酸化ナトリウム溶液を中和当量の 80 % を添加し、水酸化第 1 鉄を形成した。20℃に保持して空気酸化してゲータイト核晶を形成した。このスラリーに窒素を吹込み酸化防止し、スラリー中に残存している第 1 鉄量の 4 倍量の第 1 鉄溶液を添加し、40℃に保持し水酸化ナトリウム溶液を添加しつつ空気酸化しゲータ

イトを作成した。ゲータイトを水洗濾過し、ケーキを成形機を通したあと乾燥した。得られたゲータイトの比表面積は 82 m<sup>2</sup>/g であった。焼成炉中で 300℃で 1 時間保持し脱水し αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> としたあと、さらに 600℃で 2 時間アニール処理した。得られた αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0.001 N の水酸化ナトリウム水溶液と混合しさらにサンドグラインダー処理し、水を加えてスラリー濃度 2 % の懸濁液を作成した。攪拌しつつ、懸濁液中の Fe に対し所定量の Al 量 (at%) を硫酸アルミニウム溶液で添加し、水酸化ナトリウム溶液を添加して懸濁液の pH を 8.0 とした後、80℃で 1 時間保持した後、濾過、水洗、乾燥し圧密処理した。

【0032】得られた αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0.001 N の水酸化ナトリウム水溶液と混合しさらにサンドグラインダー処理し、水を加えてスラリー濃度 2 % の懸濁液を作成した。攪拌しつつ、懸濁液中の Fe に対し所定量 (at%) の Al 量を硫酸アルミニウム溶液で添加し、水酸化ナトリウム溶液を添加して懸濁液の pH を 8.0 とした後、Fe に対し所定量 (at%) の Si を硅酸ナトリウム溶液として添加し、炭酸ガスを通じ懸濁液の pH を 7.5 とした。80℃で 1 時間保持した後、濾過、水洗、乾燥し圧密処理した (実-11 ~ 15)。また、Al、Al-Si 処理前のスラリーを 80℃で 1 時間保持した後、濾過、水洗、乾燥し圧密処理した (実-16)。得られた αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をアルカリを使用せずにスラリー化し、濾過、水洗、乾燥し圧密処理した αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を作成した (比-1)。得られた αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の pH、ステアリン酸飽和吸着量、比表面積、水溶性 Na、Ca を測定した。比表面積はカンタークロム社のカンターソープを使用し、250℃で 30 分脱気処理して BET 1 点法で測定した。水溶性 Na、Ca は、αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 g を蒸留水 100 mL に加え 1 時間攪拌抽出し、上澄みを濾過し、濾液を原子吸光法で測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0033】

##### 【表 1】

	表面処理量		pH	ステアリン酸 吸着量	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	水溶性不純物	
	Al/Fe	Si/Fe				Na (ppm)	Ca (ppm)
実-11	3	0	7.5	6.1	45.3	55	15
実-12	5	0	7.8	6.5	45.5	60	23
実-13	7	0	8.0	6.8	45.4	62	22
実-14	5	1	7.0	5.0	46.1	45	30
実-15	5	1.5	6.5	4.8	46.6	70	35
実-16	0	0	5.8	3.5	44.8	120	38
比-1	0	0	3.5	2.8	44.7	250	60

溶液に磷酸二水素ナトリウム (P/Fe の原子比で 1 %) を添加し、炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの 1 : 1 溶液を中和等量の 120 % を添加し、沈殿物を形成した。35℃ に加熱後、空気酸化してゲータイトを形成した。ゲータイトを水洗濾過し、ケーキを成形機を通したあと乾燥した。得られたゲータイトの比表面積は  $125 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。焼成炉中で 350℃ で 1 時間保持し脱水し  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  としたあと、さらに 650℃ で 2 時間アニール処理した。得られた  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 0.001 N の水酸化ナトリウム水溶液と混合しさらにサンドグラインダー処理し、水を加えてスラリー濃度 2 % の懸濁液を作成した。攪拌しつつ、懸濁液中の Fe に対し所定量の Al, Si 量をアルミン酸ナトリウム、珪酸ナトリウム溶液で添加し、希釈した硫酸を添加して懸濁液の pH

H を 7.5 とした後、120℃ で 1 時間水熱処理した後、濾過、水洗、乾燥し圧密処理した (実-21 ~ 25)。別に、焼成した  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を水洗し、乾燥し、圧密処理した  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を比較に作成した (比-2)。得られた  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  の pH、ステアリン酸飽和吸着量、比表面積、水溶性 Na、Ca を測定した。比表面積はカンタークロム社のカンターソープを使用し、250℃ で 30 分脱気処理して BET 1 点法で測定した。水溶性 Na、Ca は、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 g を蒸留水 100 mL に加え 1 時間攪拌抽出し、上澄みを濾過し原子吸光法で測定した。結果を表 2 に示す。

【0035】

【表 2】

	表面処理量		pH	ステアリン酸 吸着量	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	水溶性不純物	
	Al/Fe	Si/Fe				Na (ppm)	Ca (ppm)
実-21	3	0	8.5	6.8	54.8	67	25
実-22	5	0	8.7	6.9	55.3	68	37
実-23	7	0	9.2	7.1	56.1	72	33
実-24	5	1.0	8.3	5.7	56.5	115	20
実-25	5	2.0	8.1	5.0	56.7	100	24
比-2	0	0	4.5	3.5	54.0	180	60

## 【0036】磁気テープの製造

実施例 11 ~ 16、21 ~ 25、比較例 1、2 で得られた  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉を下層に使用した重層構成の磁気テープを

(磁性層の組成物)

強磁性合金粉末

100 部

(Fe-Co 合金、Co/Fe = 0.25 (原子比))

比表面積  $57 \text{ m}^2/\text{g}$  長軸長  $0.08 \mu\text{m}$  針状比 6Hc  $2125 \text{ Oe}$   $\sigma_s$   $140 \text{ emu/g}$ 

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

13 部

(-SO<sub>3</sub>Na 基を  $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$  含有重合度 300)

ポリエステルポリウレタン樹脂

5 部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

= 0.9/2.6/1 (モル比)、-SO<sub>3</sub>Na 基  $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$  含有) $\alpha$ -アルミナ (平均粒子径  $0.13 \mu\text{m}$ )

4.0 部

カーボンブラック (平均粒子サイズ  $40 \text{ nm}$ )

1.0 部

ブチルステアレート

1 部

ステアリン酸

2 部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤

200 部

## 【0037】

(下層用非磁性層の組成物)

針状ヘマタイト

100 部

カーボンブラック

20 部

(平均一次粒子径 17 nm、  
DBP及油量 80 ml / 100 g  
BET法による表面積 240 m<sup>2</sup> / g  
pH 7.5)

## 結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

13部

(-SO<sub>3</sub>Na基を  $1 \times 10^{-4}$  eq / g 含有  
重合度 300)

ポリエステルポリウレタン樹脂

7部

(基本骨格: 1, 4-BD / フタル酸 / HMDI

分子量: 10200

水酸基:  $0.23 \times 10^{-4}$  eq / g 含有-SO<sub>3</sub>Na基:  $1 \times 10^{-4}$  eq / g 含有)

ブチルステアレート

1部

ステアリン酸

2.5部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤

200部

【0038】上記の磁性層用組成物及び下層用非磁性層組成物のそれぞれをニーダーで混練した後、サンドグラインダーを使用して分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを下層用非磁性層の塗布液には5部、磁性層塗布液には6部を加え、さらにメチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤を20部加え、1 μmの平均孔径を有するフィルターを使用して濾過し、下層用非磁性層および磁性層用の塗布液を調整した。得られた下層非磁性層用の塗布液を乾燥後の厚さが1.8 μmとなるように塗布し、さらにその直後下層非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層の厚みが0.15 μmとなるように厚さ7 μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に湿式同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石(表面磁束5000 Gauss)を通過させた後ソレノイド磁石(磁束密度5000 Gauss)中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後金属ロールより構成される7段カレンダーでロール温度を90℃にしてカレンダー処理を

施して、ウェット状の磁気記録媒体を得、それを8 mm幅にスリットして8 mmビデオテープのサンプルを作成した。得られた磁気テープの表面粗さ、摩擦係数、60℃90%RHに7日保存後に測定した摩擦係数とドラムテスターを使用し測定した1/2 Tbの出力とC/Nを表3に示す。電特の基準には富士写真フィルム製のスーパーDCテープを使用した。表面粗さは、WYKO社(USアリゾナ州)製の光干渉3次元粗さ計「TOPO-3D」を使用し250 μm角の試料面積を測定した。測定値の算出にあたっては、傾斜補正、球面補正、円筒補正等の補正をJIS-B601に従って実施し、中心面平均粗さRaを表面粗さの値とした。摩擦係数は、得られたテープとステンレスボールを50 gの張力(T1)で巻きつけ角180度で接触させて、テープを3.3 cm/sの速度で走行させるのに必要な張力(T2)を測定した。これらの測定値を使用し、次の計算式で摩擦係数を求めた。結果を表3に示す。

$$\mu = 1 / \pi \cdot \ln (T2 / T1)$$

【0039】

【表3】

	表面粗さ (nm)	摩擦係数	保存後 摩擦係数	出力 (dB)	C/N (dB)
実-11	2.8	0.17	0.23	3.3	4.5
実-12	2.7	0.18	0.24	3.2	4.5
実-13	2.8	0.18	0.23	3.5	4.8
実-14	2.8	0.16	0.22	3.3	4.6
実-15	2.8	0.16	0.22	3.4	4.7
実-16	2.9	0.16	0.23	3.1	4.4
比-1	3.3	0.16	0.65	2.6	2.9
実-21	2.1	0.21	0.27	4.0	5.0
実-22	2.0	0.21	0.27	4.1	5.2
実-23	2.1	0.22	0.28	4.0	5.1
実-24	2.2	0.21	0.26	3.9	5.0
実-25	2.2	0.20	0.26	3.8	4.8
比-2	2.7	0.20	0.90	3.3	4.5

【0040】pHが5.5～10、ステアリン酸の飽和吸着量が3.0～8.0  $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ をはずれる比-1、比-2を使用したテープは保存後の摩擦係数が保存前の4倍強に増加し、走行特性が大きく劣化した。

#### 【0041】実施例2

上層用の磁性層は実施例1と同じ物を使用した。下層用非磁性酸化物に球状酸化チタン（平均粒子系0.025  $\mu\text{m}$ 、アルミナ処理、BET法による比表面積69  $\text{m}^2/\text{g}$ 、pH6.5、ステアリン酸吸着量5.5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ）

（下層用組成）

非磁性粉 100部  
酸性官能基を持つ有機物 3部  
カーボンブラック 20部

（平均一次粒子径 16 nm、

DBP及油量 80 ml/100 g

BET法による表面積 250  $\text{m}^2/\text{g}$

pH8.0)

結合剤樹脂

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 10部

( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{Cl}$ の極性基を $5 \times 10^{-4} \text{eq}/\text{g}$ 含有

モノマー組成比 86:13:1 重合度 400)

ポリエステルポリウレタン樹脂 8部

(基本骨格:1,4-BD/フタル酸/HMDI

分子量: 10200

水酸基:  $0.23 \times 10^{-4} \text{eq}/\text{g}$ 含有

$-\text{SO}_3\text{Na}$ 基:  $1 \times 10^{-4} \text{eq}/\text{g}$ 含有)

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 2.5部

、水溶性Na20ppm、水溶性Ca3ppm)、実施例23、24の非磁性性粉を使用し酸性の官能基をもつ化合物( $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$ :フェニルフォスホン酸、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ :フェニルスルホン酸、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ :安息香酸)をニーダー中で乾式混合後、カーボンブラック等を添加し混練、分散し塗布液を作成した。実施例1と同様に重層テープを作成した。

#### 【0042】

## メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 200部

【0043】得られた分散液にポリイソシアネートを下層用非磁性層の塗布液には5部、磁性層塗布液には6部を加え、さらにメチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤を20部加え、1  $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを使用して濾過し、下層用非磁性層および磁性層用の塗布液を調整した。得られた下層非磁性層用の塗布液を乾燥後の厚さが1.8  $\mu$ mとなるように塗布し、さらにその直後下層非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層の厚みが0.15  $\mu$ mとなるように厚さ7  $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に湿式同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石（表面磁束5000ガウス）を通過させた後ソレノイド磁石（磁束密度5000ガウス）中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後金属ロールより構成される7段カレンダーでロール温度を90℃にしてカレンダー処理を施して、ウェーブ状の磁気記録媒体を得、それを8mm幅にスリットして8

mmビデオテープのサンプルを作成した。得られた磁気テープの表面粗さ、摩擦係数、60℃90%RHに7日保存後に測定した摩擦係数とドラムテスターを使用し測定した1/2 Tbの出力とC/Nを表4に示す。電特の基準には富士写真フィルム製のスーパーDCテープを使用した。表面粗さは、WYKO社（USアリゾナ州）製の光干渉3次元粗さ計「TOPO-3D」を使用し250  $\mu$ m角の試料面積を測定した。測定値の算出にあたっては、傾斜補正、球面補正、円筒補正等の補正をJIS-B601に従って実施し、中心線平均粗さRaを表面粗さの値とした。摩擦係数は、得られたテープとステンレスボールを50gの張力（T1）で巻きつけ角180度で接触させて、テープを3.3cm/sの速度で走行させるのに必要な張力（T2）を測定した。これらの測定値を使用し、次の計算式で摩擦係数を求めた。結果を表4に示す。

$$\mu = 1 / \pi \cdot \ln (T2 / T1)$$

【0044】

【表4】

	使用材料 非磁性粉	有機物名	表面粗さ (nm)	摩擦係数	保存後摩 擦係数	出力 (dB)	C/N (dB)
実-31	酸化チタン	無し	2.4	0.23	0.31	3.7	4.9
実-32	酸化チタン	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	2.2	0.22	0.24	4.1	5.1
実-33	酸化チタン	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	2.2	0.22	0.25	4.0	5.0
実-34	酸化チタン	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	2.3	0.23	0.31	3.9	4.8
実-35	実-23	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	2.0	0.20	0.22	4.3	5.5
実-36	実-23	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	2.1	0.20	0.23	4.2	5.3
実-37	実-23	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	2.1	0.22	0.28	4.1	5.3
実-38	実-24	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	2.0	0.20	0.21	4.2	5.3
実-39	実-24	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	2.1	0.20	0.22	4.0	5.0
実-40	実-24	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	2.2	0.21	0.25	3.9	4.7

【0045】酸性の官能基を持つ有機物で処理したとき、未処理に比較して60℃90%RHに保存した後の摩擦係数変化がより少ない。特に脂肪酸の官能基である-COOHよりもpKaが小さい官能基をもつ化合物で処理すると、摩擦係数変化がより小さくより走行性が優れていた。

【0046】

【発明の効果】下層の非磁性層に使用する非磁性粉体

が、JIS-A法で測定したpHが5.5～10でありステアリン酸の飽和吸着量が3.0～8.0  $\mu$ mol/e/m<sup>2</sup>で、かつ水溶性Naが0～150ppm、水溶性Caが0～50ppmである時、60℃90%RHで保存したとき、摩擦係数の増加が少なかった。更に、これら非磁性粉体を酸性の官能基を有する有機物で処理後分散し、得たテープを60℃90%RHで保存した時、摩擦係数の増加はほとんど認められなかった。